

10-049827
PCT/JP00/05570

8.08.00

日本国特許庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 04 SEP 2000
WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日

Date of Application:

1999年 8月19日

出願番号

Application Number:

平成11年特許願第233017号

出願人

Applicant(s):

旭化成工業株式会社

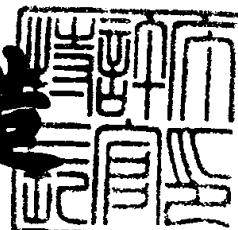
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 8月11日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



【書類名】 特許願
 【整理番号】 X11-706
 【提出日】 平成11年 8月19日
 【あて先】 特許庁長官 殿
 【国際特許分類】 C08G 71/04
 【発明の名称】 ポリエーテルポリウレタンおよびポリウレタンプレポリマー
 【請求項の数】 8
 【発明者】
 【住所又は居所】 宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成工業株式会社内
 【氏名】 清水 敦
 【発明者】
 【住所又は居所】 東京都千代田区有楽町1丁目1番2号 旭化成工業株式会社内
 【氏名】 加藤 清雄
 【発明者】
 【住所又は居所】 宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成工業株式会社内
 【氏名】 朝比奈 芳幸
 【発明者】
 【住所又は居所】 静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内
 【氏名】 高橋 昌彦
 【特許出願人】
 【識別番号】 000000033
 【氏名又は名称】 旭化成工業株式会社
 【代理人】
 【識別番号】 100094709
 【弁理士】

BEST AVAILABLE COPY

【氏名又は名称】 加々美 紀雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100089299

【弁理士】

【氏名又は名称】 旭 宏

【選任した代理人】

【識別番号】 100078994

【弁理士】

【氏名又は名称】 小松 秀岳

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013491

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリエーテルポリウレタンおよびポリウレタンプレポリ

【特許請求の範囲】

【請求項1】 芳香族ポリイソシアネートおよび／または脂肪族ポリイソシアネート、および繰り返し単位の炭素数が4以上6以下であるポリエーテルジオールからなるポリエーテルポリウレタンであって、該ポリエーテルジオールが、
 (1) 分子量分布M_w／M_nが1.15以上1.75以下、(2) 数平均分子量が700以上4000以下、(3) 数平均分子量の6倍以上の分子量を有する成分が10%以下、のポリエーテルジオールであることを特徴とするポリエーテルポリウレタン。

【請求項2】 ポリエーテルジオールがポリオキシテトラメチレングリコールであることを特徴とする請求項1に記載のポリエーテルポリウレタン。

【請求項3】 ポリエーテルジオールの繰り返し単位が、
 A単位： $-CH_2CH_2CH_2CH_2-O-$ 、および、
 B卖位： $-CH_2C(CH_3)_2CH_2-O-$ 、
 から構成され、A卖位とB卖位の比がモル比で50／50以上98／2以下である共重合ポリエーテルジオールであることを特徴とする請求項1に記載のポリエーテルポリウレタン。

【請求項4】 ポリエーテルジオールに含まれるW、M_oおよびVの濃度の合計が20ppm以下であることを特徴とする請求項1、2および3に記載のポリエーテルポリウレタン。

【請求項5】 芳香族ポリイソシアネートおよび／または脂肪族ポリイソシアネート、および繰り返し単位の炭素数が4以上6以下であるポリエーテルジオールからなるウレタンプレポリマーであって、該ポリエーテルジオールが、(1) 分子量分布M_w／M_nが1.15以上1.75以下、(2) 数平均分子量が700以上4000以下、(3) 数平均分子量の6倍以上の分子量を有する成分が10%以下、のポリエーテルジオールであることを特徴とするウレタンプレポリマー。

BEST AVAILABLE COPY

【請求項6】 ポリエーテルジオールがポリオキシテトラメチレンブリッジであることを特徴とする請求項5に記載のウレタンプレポリマー。

【請求項7】 ポリエーテルジオールが繰り返し単位、

A単位： $-CH_2CH_2CH_2CH_2O-$ 、および、

B単位： $-CH_2C(CH_3)_2CH_2O-$ 、

から構成され、A単位とB単位の比がモル比で50/50以上98/2以下である共重合ポリエーテルジオールであることを特徴とする請求項5に記載のウレタンプレポリマー。

【請求項8】 ポリエーテルジオールに含まれるW、M₀およびVの濃度の合計が20ppm以下であることを特徴とする請求項5、6および7に記載のウレタンプレポリマー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は広範囲の領域で利用し得る実用的価値を高めた新規なポリエーテルポリウレタンおよび新規なウレタンプレポリマーに関するものである。

【0002】

【従来の技術】

ポリウレタンを製造する場合、その性質を制御するために、各種のジオール成分が利用される。例えば、低分子ジオール類、ポリエーテルジオール、ポリエステルジオール、ポリカーボネートジオール、などの高分子ジオール類が利用されている。ポリエーテルジオールの具体例としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、それらの変成高分子ジオール等が使用されている。中でも、ポリテトラメチレングリコールは、古くからポリウレタン成型体やポリウレタン弹性纖維のソフトセグメントの成分として使用されている。

【0003】

ポリウレタンは、ポリイソシアネート、高分子ジオールおよび低分子ジオールを主要原料とした、ソフトセグメントとハードセグメントとからなるブロックコ

ポリマーである。ポリウレタンはこの構造によりゴム弾性を発現する。化学組成、ブロックの長さ、二次構造、三次構造は、主にイソシアネートと高分子ジオールにより決定され、これらは、ポリウレタンの最終製品の物性を大きく左右する。

[0 0 0 4]

ソフトセグメントの選択はポリウレタンの製造にとって重要な要素であり、これらは弹性纖維、ポリウレタンエラストマーなどのように高度かつ精細な、機械的、粘弾性的物性を要求される分野においては、特に重要な因子である。

[0005]

一般にポリテトラメチレンジリコールや共重合ポリオキシアルキレンジリコールはテトラヒドロフランまたはテトラヒドロフランと共に重合モノマーを触媒存在下で重合し、精製工程を経て得られる。製造者によってプロセスに特色があるために、製品の物性に差が生じる。つまり、ポリテトラメチレンジリコールは、製造プロセスの違いにより、分子量分布、オリゴマー量、残存重合触媒の種類と含有量などが異なるために、ポリオールやプレポリマーの粘度、ウレタン化反応の速度、ポリウレタンの着色の程度、ポリウレタンの機械的、粘弾性的特徴等が異なると考えられる。

[0006]

従来、ポリテトラメチレンジリコールを得るための技術として、特開昭59-215320が知られており、また特開昭61-123626、特開昭59-221326には得られたポリテトラメチレンジリコールの分子量分布が記載されている。オリゴマーを除去するための技術としては、特開平61-123629に薄膜分子蒸留装置を使用する方法が記載されており、特開平60-108424には水とアルコール溶剤を用いて分別する方法が記載されている。また、残存重合触媒含有量を調整するための技術としては、特開昭61-118420、特開昭61-115934、等に記載されている炭化水素またはハロゲン化炭化水素溶媒を添加して触媒を分離させる方法や特開平61-123629に記載されている吸着剤を用いる方法が知られている。

【0007】

しかしながら、ポリオキシアルキレングリコールの分子量、分子量分布、オリゴマー量、残存重合触媒の含有量は、上述のように、ポリウレタンの品質が重要な因子であると考えられるにも関わらず、従来これらの因子の影響は詳細には知られてなく、またこれらの因子を精細に調整することにより、その物性を高度にバランスよく調整したポリウレタン製品はなかった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

ポリエーテルポリウレタンエラストマーは現在広範な用途に用いられ、今後も多岐に亘る用途にその拡大が期待される重要な材料である。そのため常にその改良、品質の向上が要求され続けてきたが、なお、各分野でそれぞれ異なった強い改善の要求がある。

【0009】

例えば熱可塑性エラストマーとしての高弾性、低温特性、小さい圧縮永久歪み、実際の商品の感触性、塗料としての実用上の使い良さなどが挙げられる。また軟質、硬質など各種フォーム、RIM、R-RIM、塗料、接着剤、バインダー、シーラント、繊維加工材、合成皮革、その他広範囲のポリウレタン、ポリウレタンウレア製品分野においても同様な改良要求が存在する。

【0010】

本発明は、特定の物性を有するポリエーテルジオールをポリウレタンの原料として用いることにより、従来の欠陥、問題点を解決し、有効な性能を導入したポリウレタンが得られることを見いだし本発明を完成したものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】

すなわち本発明は、

- 芳香族ポリイソシアネートおよび／または脂肪族ポリイソシアネート、および繰り返し単位の炭素数が4以上6以下であるポリエーテルジオールからなるポリエーテルポリウレタンであって、該ポリエーテルジオールが、（1）分子量分布Mw/Mnが1.15以上1.75以下、（2）数平均分子量が700以上

4000以下、(3)数平均分子量の6倍以上の分子量を有する成分が10%以下、のポリエーテルジオールであることを特徴とするポリエーテルポリウレタン

2. ポリエーテルジオールがポリオキシテトラメチレングリコールであることを特徴とする1に記載のポリエーテルポリウレタン、

3. ポリエーテルジオールの繰り返し単位が、

A単位： $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-$ 、および、

B単位： $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-\text{O}-$ 、

から構成され、A単位とB単位の比がモル比で50/50以上98/2以下である共重合ポリエーテルジオールであることを特徴とする1に記載のポリエーテルポリウレタン、

4. ポリエーテルジオールに含まれるW、M_oおよびVの濃度の合計が20ppm以下であることを特徴とする1、2および3に記載のポリエーテルポリウレタン、

5. 芳香族ポリイソシアネートおよび/または脂肪族ポリイソシアネート、および繰り返し単位の炭素数が4以上6以下であるポリエーテルジオールからなるウレタンプレポリマーであって、該ポリエーテルジオールが、(1)分子量分布M_w/M_nが1.15以上1.75以下、(2)数平均分子量が700以上4000以下、(3)数平均分子量の6倍以上の分子量を有する成分が10%以下、のポリエーテルジオールであることを特徴とするウレタンプレポリマー、

6. ポリエーテルジオールがポリオキシテトラメチレングリコールであることを特徴とする5に記載のウレタンプレポリマー、

7. ポリエーテルジオールが繰り返し単位、

A単位： $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-$ 、および、

B単位： $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-\text{O}-$ 、

から構成され、A単位とB単位の比がモル比で50/50以上98/2以下である共重合ポリエーテルジオールであることを特徴とする5に記載のウレタンプレポリマー、

8. ポリエーテルジオールに含まれるW、M_oおよびVの濃度の合計が20ppm

p m以下であることを特徴とする5、6および7に記載のウレタノ~~タノ~~プレポリマーである。

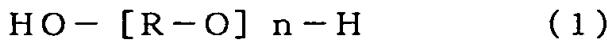
【0012】

以下本発明のポリエーテルポリウレタンについて説明する。

本発明のポリエーテルポリウレタンは、芳香族ポリイソシアネートおよび／または脂肪族ポリイソシアネート、および繰り返し単位の炭素数が4以上6以下であるポリエーテルジオール、からなるポリエーテルポリウレタンである。

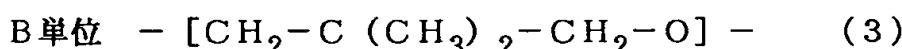
【0013】

本発明のポリエーテルポリウレタンに用いられる、ポリエーテルジオールとは、下記一般式(1)で表される高分子ジオールである。



ここでRは炭素数6以下の2価の脂肪族基である。ポリエーテルジオールとしては、Rがエチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、メチルブチレン基($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$)、ネオペンチレン基($-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-$)、ペンタメチレン基、2-メチルペンタメチレン基、3-メチルペンタメチレン基、ヘキサメチレン基であるものが例示できる。その中でも特に、Rがテトラメチレン基からなるポリエーテルジオールが好ましい。また下記の一般式(2)、(3)で示す繰り返しユニットAと、繰り返しユニットBの共重合体であるポリエーテルジオールが好ましい。

【0014】



A単位とB単位の比は、モル比で50/50以上98/2以下が好ましい。50/50未満のポリマーは合成しにくく、98/2を越えると共重合の効果が十分でなくなる。

【0015】

この共重合ポリエーテルジオールは常温で液体であるのみならず低温においても流動性を有し、ポリウレタンにした場合の低温特性が良好である。

これらのポリエーテルジオールは単独でも混合して用いても良い。

【0016】

ポリエーテルジオールの好ましい分子量分布 M_w/M_n は分子量によつても異なるが、1.15以上1.75以下が好ましい。より好ましくは1.15以上1.70以下である。この上限値は、数平均分子量2000以上の場合は2.0程度でもよい。ここで、 M_w は重量平均分子量を、 M_n は数平均分子量を表すが、この分子量分布は後述の実施例で述べるGPC装置と分析条件で測定される。分子量によつても異なるが、 M_w/M_n が1.15以上1.75以下で、ポリエーテルジオールの粘度が低くまた、ポリウレタンにした場合破断伸度と破断強度のバランスが良いなどの特徴を有する。この M_w/M_n の上限値は数平均分子量2000以上の場合は2.0程度である。

【0017】

ポリエーテルジオールの数平均分子量は700以上4000以下である。より好ましくは、750以上3500以下、さらに好ましくは800以上3500以下である。この数平均分子量はOH値から計算される分子量である。700未満ではポリウレタンにした場合柔軟性が低下し、4000を越えるとポリウレタンの弾性率が低下する。

【0018】

本発明のポリウレタンに使用されるポリエーテルジオールは、数平均分子量の6倍以上の分子量を有する成分が10%以下であり、より好ましくは5.0%以下である。10%以下でポリエーテルの粘度が低く、ウレタン化反応が早く、ポリウレタンの弾性率が高い特徴がある。この理由は明らかではないが、高分子量成分があると流動しにくくまたポリウレタンのソフトセグメントとハードセグメントの相分離構造が形成されにくくなるためと推定される。

【0019】

本発明のポリウレタンに使用されるポリエーテルジオールはヘテロポリ酸を触媒として得ることができる。ヘテロポリ酸とは、Mo、W、Vの内少なくとも一種の酸化物と他の元素、例えばP、Si、As、Ge、B、Ti、Ce、Co等のオキシ酸が縮合して生じる酸であり、後者に対する前者の原子比は2.5~1

2である。

【0020】

このヘテロポリ酸は塩の状態でもよい。ヘテロポリ酸としては、リタモリブデン酸、リンタングステン酸、リンモリブドタングステン酸、リンモリブドバナジン酸、リンモリブドタングストバナジン酸、リンタングストバナジン酸、リンモリブドニオブ酸、ケイタングステン酸、ケイモリブデン酸、ケイモリブドタングステン酸、ケイモリブトタングストバナジン酸、ゲルマニウムタングステン酸、ホウタングステン酸、ホウモリブデン酸、ホウモリブドタングステン酸、ホウモリブトバナジン酸、ホウモリブドタングストバナジン酸、コバルトモリブデン酸、コバルトタングステン酸、砒素モリブデン酸、砒素タングステン酸、チタンモリブデン酸、セリウムモリブデン酸およびこれらの金属塩が例示できる。

【0021】

製品ポリエーテルジオール中に含まれるW(タングステン)、Mo(モリブデン)およびV(バナジウム)の濃度の合計が20ppm(重量)以下であることが好ましく、より好ましくは10ppm以下である。20ppm越えると、ポリウレタンにした場合の弾性率が低下し、またポリウレタンが着色しやすくなる。また、製品の耐候性、耐光性、耐酸化性、などを低下させる。

【0022】

本発明のポリウレタンに使用されるポリエーテルジオール中に含まれるオリゴマーはその含有量を低減させることが好ましい。オリゴマーには鎖状構造と環状構造のものがある。鎖状オリゴマーからなるポリウレタン部分は、長鎖のソフトセグメントと短鎖のハードセグメントに対して中間の長さと分子構造を有するためにポリウレタンの相分離構造を阻害する可能性があり、環状オリゴマーは特にポリウレタン塗料の乾燥性を低下させ、表面がべたつくことが予想されるからである。

【0023】

次に、本発明のポリウレタンに使用されるポリエーテルジオールを得るための合成方法の一例を、ヘテロポリ酸を使用するプロセスで説明する。

【0024】

本発明のポリウレタンに使用されるポリエーテルジオールは、特願平11-143133に示されている技術すなわち、ポリマー溶液相と触媒溶液相の二相系の反応において、触媒相中における原料モノマーの滞留時間と滞留時間分布を制御することにより分子量分布を制御する技術を用いて得ることができる。言い換れば、該ポリエーテルポリオールは、流通型反応器において、モノマーの供給速度($F : m^3/h$)、攪拌動力($P : K\cdot w$)、反応器内の全液体の体積($V : m^3$)および触媒量を最適に設定することで分子量分布を制御でき、特に高分子量体の含有量を低く制御できる新規な技術を用いて得ることができる。

【0025】

高分子量体の含有量を制御できる反応機構を推定すると以下の通りである。モノマーの反応系における滞留時間 V/F を大きくすると、触媒相中のモノマーの滞留時間分布が大きくなり、得られるポリエーテルジオールの高分子量成分が増大すると推定できる。逆に V/F を減少させると反応系内でのモノマーの触媒相中での滞留時間分布が小さくなり、ポリエーテルジオールの高分子量成分が減少すると推定できる。

【0026】

生成するポリエーテルジオールの数平均分子量を変えずに分子量分布を制御するためには、 V/F の増減に応じて触媒量を調整し、単位触媒あたりの平均滞留時間を一定とすることで実現できることが判明した。

【0027】

攪拌動力 P/V を大きくすると、触媒相とポリマー溶液間での物質移動量が多くなり、触媒相中の滞留時間が均一化し、モノマーの滞留時間分布も小さくなつて、ポリエーテルジオールの高分子量成分は減少すると推定できる。逆に攪拌動力 P/V を小さくすると、触媒相中の滞留時間の分布が広くなり、モノマーの滞留時間分布が広くなつて、ポリエーテルジオールの高分子量成分は増加すると推定できる。

【0028】

V/F は0.5~20hが好ましくより好ましくは0.7~15hである。 V

/Fを小さくすると反応転化率が低下し、V/Fを大きくすると反応時間が長くなるので上記数値の範囲から選択することが好ましい。

【0029】

P/Vは好ましくは0.2~6.0 kW/m³でありより好ましくは0.75~4.5 kW/m³である。P/Vが小さくなると攪拌が充分に行われず、P/Vが大きいと混合効果は頭打ちになり高分子鎖の切断などの好ましくない影響がある。

【0030】

これらの関係を表す実験式を式(4)、(5)に示す。

$$M_w/M_n = K \cdot (V/F)^\alpha \quad (4)$$

$$M_w/M_n = K' \cdot (V/F)^\beta \quad (5)$$

ここで、K、K'、α、βは実験的に求まる数値である。

【0031】

以上のようにして、得られたポリエーテルジオールを精製すると製品が得られるが、精製方法としては、炭化水素またはハロゲン化炭化水素溶媒を反応終了後の溶液に添加し、ポリエーテルジオール溶液に溶解しているヘテロポリ酸を分離させ、さらに残存するヘテロポリ酸を活性炭で吸着除去し、その後モノマーを蒸留で除去してから、薄膜蒸留器でオリゴマーおよび残存する有機溶剤を除去する方法が例示できる。有機溶剤としては、炭化水素溶剤やハロゲン化炭化水素溶剤が好ましいが、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、シクロノナン、シクロデカン、メチルシクロペンタン、メチルシクロヘキサン、クロロシクロヘキサン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、クロロホルム、メチレンジクロライド、トリクロルトリフルオロエタン、トリクロルフルオロメタン、ベンゼン、トルエン、クロルベンゼン、などが例示できる。他のポリエーテルジオールについても、同様の方法で合成可能である。

【0032】

本発明においては、ポリエーテルジオールの分子量分布、数平均分子量、オリゴマー含有量、ヘテロポリ酸濃度が上述した数値の範囲にあることにより、ポリ

ウレタンにした場合に従来のポリテトラメチレングリコール等のポリエーテルジオールを使用したポリウレタンと異なり物性バランスが良好になる。すなわち従来製品と比較して、本発明のポリウレタンは、高弾性、高弾性回復率、低永久圧縮歪み、低温特性、高柔軟性、べたつき感のない被膜形成などの点で優れた実用性能を有するのである。

【0033】

本発明のポリエーテルポリウレタンを得るときのウレタン化方法は公知の方法が使用できる。

【0034】

すなわち、本発明のポリウレタンに用いているポリオールの他に、二官能以上のポリイソシアネート、ポリオール、プレポリマー、鎖延長剤、架橋剤、ウレタン化触媒、等を必要に応じて組み合わせてポリウレタンを得ることができる。

【0035】

二官能以上のポリイソシアネートとしては、芳香族ジイソシアネート、脂肪族ジイソシアネート、イソシアヌル酸エステル型ポリイソシアネート等の変性ポリイソシアネートが使用可能である。

【0036】

芳香族ジイソシアネート化合物としては、4, 4' -ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4 -トルエンジイソシアネート、2, 6 -トルエンジイソシアネート、1, 4 -フェニレンジイソシネート、1, 3 -フェニレンジイソシネート、1, 5 -ナフタレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等が例示され、脂肪族ジイソシアネートとしては、上記の芳香族ジイソシアネートの芳香環を水素添加した構造のジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4, 4 -シクロヘキシルジイソシアネート、等が例示される。

【0037】

変性ポリイソシアネートとしては、ポリオール変性ポリイソシアネートやプレポリマー変性ポリイソシアネートなどが例示できる。

【0038】

また上記のポリイソシアネート類のイソシアネート基をオキシム化合物等で変性したブロックドイソシアネートも使用可能である。

【0039】

ポリオールとしては、本発明に用いるポリオールに加えて、その他のポリオール、例えば、ポリオキシアルキレンジオール、ポリエステルジオール、ポリガラクトンジオール、ポリカーボネートジオールなどが上げられる。

【0040】

プレポリマーとしては、上記ポリオールの末端をポリイソシアネートで変性したイソシアネート末端プレポリマーが例示される。

【0041】

鎖延長剤としては、低分子量のジオール化合物が必要に応じて使用される。例えば、エチレングリコール、1, 3-トリメチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、3-メチル1, 4-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 5-ペンタメチレングリコール、2-メチルペンタメチレングリコール、3-メチルペンタメチレングリコール、1, 6-ヘキサメチレングリコール、1, 4-ジメチロールシクロヘキサン、1, 3-ジメチロールシクロヘキサン、1, 2-ジメチロールシクロヘキサンなどが上げられる。

【0042】

低分子ジアミンも必要に応じて使用可能であり、例えば、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヒドラジン、1, 2-プロピレンジアミン、1, 4-ブチレンジアミン、1, 6-ヘキサメチレンジアミン、1, 4-シクロヘキサンジアミン、1, 3-シクロヘキシルジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、それらの混合物などがあげられる。

【0043】

架橋剤としては、脂肪族、脂環族ポリオール、ポリアミンなど例示されるが、より具体的には、トリメチロールプロパン、グリセリン、ソルビトールなどが例示できる。

BEST AVAILABLE COPY

【0044】

また低分子ポリアミン類も必要に応じて使用可能である。

【0045】

さらに分子量の調節剤として、ジエチルアミン、ジメチルアミン、ジブチルアミンなどの1官能性有機アミン類も必要に応じて使用されることがある。

【0046】

ウレタン化触媒としては、公知の触媒が使用可能であるが、例えば、スズ化合物、チタン化合物が例示できる。

【0047】

以下本発明のポリウレタンプレポリマーについて説明する。

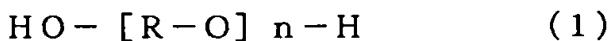
本発明のポリウレタンプレポリマーはポリオールがポリイソシアネートにより数個連結した構造を有し、定法により合成することができる。ポリウレタンプレポリマーはポリウレタン製品の前駆体として幅広く使用されており、ポリオールとポリウレタンの中間の分子量を有する末端反応性の高分子化合物である。ポリウレタンプレポリマーの末端基はイソシアネート基、水酸基、アクリロイル基、メタクリロイル基、シリル基などが例示できる。ポリウレタン製品の用途では、イソシアネート末端プレポリマーが多用される。

【0048】

本発明のポリウレタンプレポリマーは芳香族ポリイソシアネートおよび/または脂肪族ポリイソシアネート、繰り返し単位の炭素数が6以下であるポリエーテルジオール、からなるウレタンプレポリマーである。

【0049】

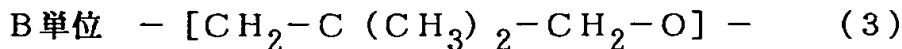
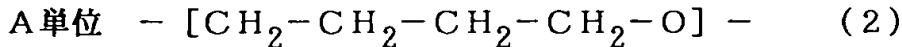
本発明のポリウレタンプレポリマーに用いられるポリエーテルジオールとは、上述した下記一般式(1)で表される高分子ジオールである。



ここでRは炭素数6以下の2価の脂肪族基である。ポリエーテルジオールとしては、Rがエチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、メチルブチレン基($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$)、ネオペンチレン基($-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-$)、ペンタメチレン基、2-メチルペンタメチレン基、

3-メチルペンタメチレン基、ヘキサメチレン基であるものが例示できる。その中でも特に、Rがテトラメチレン基単独からなるポリエーテルジオールが好ましい。また上述した下記の一般式(2)、(3)で示す繰り返しユニットAと、繰り返しユニットBの共重合体であるポリエーテルジオールが好ましい。

【0050】



A単位とB単位の比は、モル比で50/50以上98/2以下が好ましい。50/50未満のポリマーは合成しにくく、98/2を越えると共重合の効果が十分でなくなる。

これらのポリエーテルジオールは単独でも混合して用いても良い。

【0051】

この共重合ポリエーテルジオールは常温で液体であるのみならず低温においても流動性を有し、ポリウレタンプレポリマーの低温流動性に優れ、またポリウレタンにした場合の低温特性が良好である。

【0052】

ポリエーテルジオールの好ましい分子量分布Mw/Mnは分子量によっても異なるが、1.15以上1.75以下が好ましい。より好ましくは1.15以上1.70以下である。この上限値は、数平均分子量2000以上の場合は2.0程度でもよい。ここで、Mwは重量平均分子量を、Mnは数平均分子量を表すが、この分子量分布は後述の実施例で述べるGPC装置と分析条件で測定される。分子量によっても異なるが、Mw/Mnが1.15以上1.75以下で、ウレタンプレポリマーの粘度が低く、また、ポリウレタンにした場合破断伸度と破断強度のバランスが良いなどの特徴を有する。このMw/Mnの上限値は数平均分子量2000以上の場合は2.0程度でも良い。

【0053】

ポリエーテルジオールの数平均分子量は700以上4000以下である。より好ましくは、750以上3500以下、さらに好ましくは800以上3500以下である。この数平均分子量はOH価から計算される分子量である。700未満

ではポリウレタンにした場合柔軟性が低下し、4000を越えるとポリウレタンの弾性率が低下する。

【0054】

本発明のポリウレタンプレポリマーに使用されるポリエーテルジオールは、数平均分子量の6倍以上の分子量を有する成分が10%以下であり、より好ましくは5%以下である。10%以下ではポリエーテルの粘度が低く、ウレタン化反応が早く、ポリウレタンの弾性率が高い特徴がある。この理由は明らかではないが、高分子量成分があると流動しにくくまたポリウレタンのソフトセグメントとハードセグメントの相分離構造が形成されにくくなるためと推定される。またプレポリマーの各種樹脂に対する相溶性が良好である。

【0055】

本発明のポリウレタンプレポリマーに使用されるポリエーテルジオールはヘテロポリ酸を触媒として得ることができる。ヘテロポリ酸とは、Mo、W、Vの内少なくとも一種の酸化物と他の元素、例えばP、Si、As、Ge、B、Ti、Ce、Co等のオキシ酸が縮合して生じる酸であり、後者に対する前者の原子比は2.5~12である。

【0056】

このヘテロポリ酸は塩の状態でもよい。ヘテロポリ酸としては、リンモリブデン酸、リンタングステン酸、リンモリブドタングステン酸、リンモリブドバナジン酸、リンモリブドタングストバナジン酸、リンタングストバナジン酸、リンモリブドニオブ酸、ケイタングステン酸、ケイモリブデン酸、ケイモリブドタングステン酸、ケイモリブトタングストバナジン酸、ゲルマニウムタングステン酸、ホウタングステン酸、ホウモリブデン酸、ホウモリブドタングステン酸、ホウモリブトバナジン酸、ホウモリブドタングストバナジン酸、コバルトモリブデン酸、コバルトタングステン酸、砒素モリブデン酸、砒素タングステン酸、チタンモリブデン酸、セリウムモリブデン酸およびこれらの金属塩が例示できる。

【0057】

製品ポリエーテルジオール中に含まれるW(タングステン)、Mo(モリブデン)およびV(バナジウム)の濃度の合計が20ppm(重量)以下であること

が好ましく、より好ましくは10 ppm以下である。20 ppmを越えると、ポリウレタンにした場合の弾性率が低下し、またポリウレタンが着色しやすくなる。また、製品の耐候性、耐光性、耐酸化性、などを低下させる。

【0058】

本発明のポリウレタンプレポリマーに使用されるポリエーテルジオール中に含まれるオリゴマーはその含有量を低減させることが好ましい。オリゴマーには鎖状構造と環状構造のものがある。鎖状オリゴマーからなるポリウレタン部分は、長鎖のソフトセグメントと短鎖のハードセグメントに対して中間の長さと分子構造を有するためにポリウレタンの相分離構造を阻害する可能性があり、環状オリゴマーは特にポリウレタン塗料の乾燥性が低下し、表面がべたつくことが予想されるからである。

【0059】

次に、本発明のポリウレタンプレポリマーに使用されるポリエーテルジオールを得るために合成方法の一例を、ヘテロポリ酸を使用するプロセスで説明する。

本発明のポリウレタンプレポリマーに使用されるポリエーテルジオールは、特願平11-143133に示されている技術すなわち、ポリマー溶液相と触媒溶液相の二相系の反応において、触媒相における原料モノマーの滞留時間と滞留時間分布を制御することにより分子量分布を制御する技術を用いて得ることができる。言い換れば、該ポリエーテルポリオールは、流通型反応器において、モノマーの供給速度、攪拌動力、触媒量を最適に設定することで分子量分布を制御でき、特に高分子量体の含有量を低く制御できる新規な技術を用いて得ができる。

【0060】

高分子量体の含有量を制御できる反応機構を推定すると以下の通りである。なお、V、F、Pは前記を同義である。モノマーの反応系における滞留時間V/Fを大きくすると、触媒相中のモノマーの滞留時間分布が大きくなり、得られるポリエーテルジオールの高分子量成分が増大すると推定できる。逆にV/Fを減少させると反応系内でのモノマーの触媒相中の滞留時間分布が小さくなり、ポリエーテルジオールの高分子量成分が減少すると推定できる。

【0061】

生成するポリエーテルジオールの数平均分子量を変えずに分子量分布を制御するためには、V/Fの増減に応じて触媒量を調整し、触媒当量あたりの平均滞留時間を一定とすることで実現できることが判明した。

【0062】

攪拌動力P/Vを大きくすると、触媒相とポリマー溶液間での物質移動量が多くなり、触媒相中の滞留時間が均一化し、モノマーの滞留時間分布も小さくなつて、ポリエーテルジオールの高分子量成分は減少すると推定できる。逆に攪拌動力P/Vを小さくすると、触媒相中の滞留時間の分布が広くなり、モノマーの滞留時間分布が広くなつて、ポリエーテルジオールの高分子量成分は増加すると推定できる。

【0063】

V/Fは0.5~20hが好ましくより好ましくは0.7~15hである。V/Fを小さくすると反応転化率が低下し、V/Fを大きくすると反応時間が長くなるので上記数値の範囲から選択することが好ましい。

【0064】

P/Vは好ましくは0.2~6.0kW/m³でありより好ましくは0.75~4.5kW/m³である。

【0065】

P/Vが小さくなると攪拌が充分行われず、P/Vが大きいと混合効果は頭打ちになり高分子鎖の切断などの好ましくない影響が出る。

【0066】

これらの関係式を表す実験式を(4)、(5)に示す。

【0067】

$$M_w/M_n = K \cdot (V/F)^\alpha \quad (4)$$

$$M_w/M_n = K' \cdot (V/F)^\beta \quad (5)$$

ここで、K、K'、α、βは実験的に求まる数値である。

【0068】

以上のようにして、得られたポリエーテルジオールを精製すると製品が得られ

るが、精製方法としては、炭化水素またはハロゲン化炭化水素溶媒を反応終了後のポリマー溶液に添加し、ポリエーテルジオール溶液に溶解しているヘテロポリ酸を分離させ、さらに残存するヘテロポリ酸を活性炭で吸着除去し、その後、~~ヘテロ~~^{BEST} ポリマーを蒸留で除去してから薄膜蒸留器でオリゴマーおよび残存する有機溶剤を除去する方法が例示できる。有機溶剤としては、炭化水素溶剤やハロゲン化炭化水素溶剤が好ましいが、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、シクロノナン、シクロデカン、メチルシクロヘキサン、メチルシクロヘプタン、クロロシクロヘキサン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、クロロホルム、メチレンジクロライド、トリクロルトリフルオロエタン、トリクロルフルオロメタン、ベンゼン、トルエン、クロルベンゼン、などが例示できる。他のポリエーテルジオールについても、同様の方法で合成可能である。

【0069】

本発明のプレポリマーは定法により合成することができるが、例えば末端イソシアネートプレポリマーの場合は、ポリオールをポリイソシアネートで変性することにより得られる。

【0070】

ポリイソシアネートとしては、芳香族ジイソシアネート、脂肪族ジイソシアネート、これらを変性したポリイソシアネートが使用可能である。

【0071】

芳香族ジイソシアネート化合物としては、4, 4' -ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4 -トルエンジイソシアネート、2, 6 -トルエンジイソシアネート、1, 4 -フェニレンジイソシアネート、1, 3 -フェニレンジイソシアネート、1, 5 -ナフタレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等が例示され、脂肪族ジイソシアネートとしては、上記の芳香族ジイソシアネートの芳香環を水素添加した構造のジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4, 4 -シクロヘキシルジイソシアネート、等が例示される。

【0072】

本発明においては、ポリエーテルジオールの分子量分布、数平均分子量、オリゴマー含有量、ヘテロポリ酸濃度が上述した数値の範囲にあることにより、これを用いてポリウレタンプレポリマーを製造しさらにポリウレタンにした場合^{DESS}^{ALABLE COPY}従来のポリテトラメチレングリコール等のポリエーテルジオールを使用したポリウレタンと異なり物性バランスが良好になる。すなわち従来製品と比較して、本発明のポリウレタンプレポリマーおよびこれを使用したポリウレタンは、高弾性、高弾性回復率、低永久圧縮歪み、低温特性、高柔軟性、表面の低べたつき感（粘着感）、さらに塗料やRIMに応用されたときの硬化前の流動性、乾燥性、べたつき感のない被膜形成などの点で優れた実用性能を有するのである。

【0073】

本発明のポリウレタンプレポリマーを用いてポリエーテルポリウレタンを得るときのウレタン化方法は公知の方法と同様の方法が使用できる。

【0074】

すなわち、本発明のポリウレタンプレポリマー以外に、二官能以上のポリイソシアネート、プレポリマー、ポリオール、鎖延長剤、架橋剤、ウレタン化触媒、等を必要に応じて組み合わせてポリウレタンを得ることができる。

【0075】

二官能以上のポリイソシアネートとしては、芳香族ジイソシアネート、脂肪族ジイソシアネート、イソシアヌル酸エステル型ポリイソシアネート等の変性ポリイソシアネートが使用可能である。

【0076】

芳香族ジイソシアネート化合物としては、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4-トルエンジイソシアネート、2, 6-トルエンジイソシアネート、1, 4-フェニレンジイソシネート、1, 3-フェニレンジイソシネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等が例示され、脂肪族ジイソシアネートとしては、上記の芳香族ジイソシアネートの芳香環を水素添加した構造のジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4, 4-シクロヘキシルジイソシアネート、等

が例示される。

【0077】

変性ポリイソシアネートとしては、ポリオール変性ポリイソシアネートやプレポリマー変性ポリイソシアネートなどが例示できる。

【0078】

また上記のポリイソシアネート類のイソシアネート基をオキシム化合物等で変性したブロックドイソシアネートも使用可能である。

【0079】

ポリオールとしては、本発明に用いるポリオールに加えて、その他のポリオール、例えば、ポリオキシアルキレンジオール、ポリエステルジオール、ポリカプロラクトンジオール、ポリカーボネートジオールなどが上げられる。

【0080】

プレポリマーとしては、上記ポリオールの末端をポリイソシアネートで変性したイソシアネート末端プレポリマーが例示される。

【0081】

鎮延長剤としては、低分子量のジオール化合物が必要に応じて使用される。例えば、エチレングリコール、1, 3-トリメチレンジグリコール、1, 4-ブタンジオール、3-メチル1, 4-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 5-ベンタメチレンジグリコール、2-メチルペンタメチレンジグリコール、3-メチルペンタメチレンジグリコール、1, 6-ヘキサメチレンジグリコール、1, 4-ジメチロールシクロヘキサン、1, 3-ジメチロールシクロヘキサン、1, 2-ジメチロールシクロヘキサンなどが上げられる。

【0082】

低分子ジアミンも必要に応じて使用可能であり、例えば、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヒドラジン、1, 2-プロピレンジアミン、1, 4-ブチレンジアミン、1, 6-ヘキサメチレンジアミン、1, 4-シクロヘキサンジアミン、1, 3-シクロヘキシルジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、それらの混合物などがあげられる。

【0083】

架橋剤としては、脂肪族、脂環族ポリオール、ポリアミンなど例示されるが、より具体的には、トリメチロールプロパン、グリセリン、ソルビトールなどが例示できる。

【0084】

また低分子ポリアミン類も必要に応じて使用可能である。

【0085】

さらに分子量の調節剤として、ジエチルアミン、ジメチルアミン、ジブチルアミンなどの1官能性有機アミン類も必要に応じて使用されることがある。

【0086】

ウレタン化触媒としては、公知の触媒が使用可能であるが、例えば、スズ化合物、チタン化合物が例示できる。

【0087】

本発明のポリウレタンまたはポリウレタンプレポリマーは、前述した高い物性バランスを生かして、以下に述べる種々の用途に適用が可能である。

【0088】

本発明のポリウレタンまたは本発明のポリウレタンプレポリマーを使用したポリウレタンは、軟質フォームに使用できる。軟質フォームとしては、車両用としてクッション、天井材、ドアトリム中材、パッド材、サンバイザー、フロアクッション、カーカーラー防水材、ダンパー、エアシールなどが例示できる。その他、マットレス、布団、こたつ敷き、枕などの寝装品用途、食器洗い用クリーナースポンジ、ボディー用スポンジ、パフ材、シューズ内張り、スリッパ、衣料、などが例示できる。また、電気、電子機器にも使用可能であり、エアコンフィルター、吸音・断熱材、スピーカーエッジ材、プリンター吸音材などが例示できる。さらに、包装分野では緩衝材、梱包材、導電性梱包材などが例示できる。その他、医療分野に各種部材として、土木建築用シール材、吸音・断熱材、水耕栽培用高通気性フォーム材などに使用可能である。

【0089】

本発明のポリウレタンまたは本発明のポリウレタンプレポリマーを使用したポ

BEST AVAILABLE COPY

BEST AVAILABLE COPY

リウレタンは、軟質モールドフォームに使用できる。軟質モールドフォームとしては車両用クッション材、自動車シート、カーペットアンダーレイ、カーペットパッキング材、自動車フロア材などに使用できる。

【0090】

本発明のポリウレタンまたは本発明のポリウレタンプレポリマーを使用したポリウレタンは、半硬質フォームに使用できる。半硬質フォームとしては、ダッシュボード、ヘッドレスト、アームレスト、ニーパッド、ピラーパッド、コンソールボックス、サンバイザー、フロアマット、ホーンパッド、灰皿ボックス、ハンドルホイール、ドアパネルなど自動車内装に、またバンパー、フェンダー、タイヤハウスの防音材として外装用途に使用可能である。

【0091】

本発明のポリウレタンまたは本発明のポリウレタンプレポリマーを使用したポリウレタンは、硬質フォームに使用できる。硬質フォームとしては、船舶の食糧庫、冷凍庫、コンテナー、タンク類の断熱材、FRPボードの芯材、救命艇の浮力材、標的船、大型船舶浮沈化ドック、ブイ、浮きなど海洋分野に、車両にも食糧庫、冷凍庫、コンテナー、タンクローリーの断熱用途、鉄道等の車両の天井断熱材などとして使用できる。またプラントにおいては、タンク、配管の断熱、タンクの保温、保冷材、断熱カバー、タンクのふたなどとして、一般用の冷蔵庫、エアコンの断熱材、ショーケース・ストッカー、自動販売機、温水器、貯湯槽の断熱材などとして使用できる。また土木建築資材としては、パネル心材、サイディング材、浴槽、冷凍、冷蔵倉庫、恒温倉庫、農業倉庫、畜舎などの断熱用途、地域集中暖房断熱、屋上断熱、住宅結露防止（天井、内壁、床下など）、道路床断熱、振动防止材などに使用できる。家具・インテリアその他分野では、椅子心材、ドアパネル、装饰工芸品、娱乐用具、クーラーボックス、水筒、教材、立体地図、型材、断熱サッシ、キー心材、ハウジング類、包装材として使用できる。

【0092】

本発明のポリウレタンまたは本発明のポリウレタンプレポリマーを使用したポリウレタンは、软质RIMに使用できる。软质RIM製品としては、例えば、自

BEST AVAILABLE COPY

動車部材として、バンパー、フェイシャー、フェンダー、エアスポートバー、ドアパネル、リアロークオーターパネル、フロントフード、ヘッドラムプカバーバー、リアデッククリッド、リアアップバークオーターパネル、ステアリングホイール、クラッシュパッド、ヘッドレスト、コンソールボックス、ピラーとして使用できる。また靴底、家具の肘掛けなどにも使用できる。

【0093】

本発明のポリウレタンまたは本発明のポリウレタンプレポリマーを使用したポリウレタンは、硬質RIMに使用できる。硬質RIM製品としては、例えば、電気機器として、テレビ、ラジオ、ステレオなどのキャビネット、エアコンドレン受け、スピーカーボックス、プレーヤーケース、スクリーン、冷蔵庫ドアフレーム、電話センターデスク、電話交換機ケース、スイッチ箱、ケーブル入力カバー、分岐箱などに、事務機器として机、椅子、キャビネットケース、複写機ハウジング、コンピューターハウジング、ワープロハウジング、薬品箱などに、車両、輸送機器分野では、機内食コンテナ、カーエアコンキャビネット、飛行機内椅子の背、バッテリーケース、農機・建設機器部品、パレット、自動車ドア、機器カバー、フィルターなどに使用できる。さらに、スポーツ・レジャー用品として、スキーコード、インナーソール、ラケット、ヨットの舵、ボートの櫂、雪上そり、ローラーそり、ゲームマシン、楽器、養蜂箱などに、建材・住宅分野では、窓枠、採光窓枠、排気口、排水口、洗面・化粧台、鏡枠、木彫り様品、古木イミテーション、椅子、机、棚、コートハンガー、台所ユニット、フラワー・ボールなどに使用できる。

【0094】

本発明のポリウレタンまたは本発明のポリウレタンプレポリマーは注型ポリウレタンエラストマーに使用できる。例として、圧延ロール、製紙ロール、事務機器、プラテンロールなどのロール類、フォークリフト、自動車車両ニュートラム、台車、運搬車などのソリッドタイヤ、キャスターなど、工業用製品として、コンベアベルトアイドラー、ガイドロール、ブーリー、鋼管ライニング、鉱石用ラバースクリーン、ギア類、コネクションリング、ライナー、ポンプのインペラー、サイクロンコーン、サイクロンライナーなどがある。またOA機器のベルト、

BEST AVAILABLE COPY

紙送りロール、スクイジー、複写機用クリーニングブレード、スノープラウ、^{樹脂}
付きベルト、サーフローラーなどにも適用される。

【0095】

本発明のポリウレタンまたは本発明のポリウレタンプレポリマーを使用したポリウレタンは、熱可塑性エラストマーとしての用途にも適用可能であり、食品用、医療用、空圧機器、塗装装置、分析機器、理化学機器、定量ポンプ、水処理装置、産業用ロボットなどにおけるチューブ、ホース類として、またスパイラルチューブ、消防ホースなどとして使用できる。また丸ベルト、Vベルト、平ベルトなどのベルトとして、各種伝動機構、紡績機械、荷造り機器、印刷機械などに用いられる。また射出成形品には履物のヒールトップ、スポーツ用靴底、カップリング、パッキング、ボールジョイント、ブッシュ、歯車、ロールなど機器部品、スポーツ用品、レジャー用品、デジタル時計のベルトなどが例示できる。さらに自動車部品として、オイルストッパー、ギアボックス、スペーサー、シャシー部品、内装品、タイヤチェーン代替品などがあり、キーボードフィルム、キーボードカバー、自動車シート用フィルムなどのフィルム、カールコード、ケーブルシース、ペロー、搬送ベルト、フレキシブルコンテナー、バイイダー、合成皮革、ディッピング製品、接着剤などが例示できる。

【0096】

本発明のポリウレタンまたは本発明のポリウレタンプレポリマーを使用したポリウレタンは、混練型エラストマーとしても使用可能であり、例えば、小物駆動ベルト、小物パーツ、Oリング、ブッシュ、カップリング、オイルシール、自動車ダストカバー、ストッパー、インペラーなどに使用できる。またスプレーエラストマー、低温硬化エラストマーとしてトラック荷台のライニング、ミキサー車のホッパーのライニング、床面のコーティング、スポーツ競技用トラック、大型パイプのガスケット、シーリング材などに使用できる。

【0097】

本発明のポリウレタンまたは本発明のポリウレタンプレポリマーを使用したポリウレタンは、溶剤系二液型塗料としての用途にも適用可能であり、楽器、仏壇、家具、化粧合板、スポーツ用品などの木材製品に適用できる。またタールエボ

BEST AVAILABLE COPY

キシウレタンとして自動車補修用としても使用できる。さらに、いわゆるオールウレタンなどの無溶剤系二液型塗料としても使用出来る。

【0098】

本発明のポリウレタンまたは本発明のポリウレタンプレポリマーを使用したポリウレタンは、温氣硬化型の一液型塗料、ブロックイソシアネート系溶剤型塗料、ブロックイソシアネート系水系塗料、粉体塗料、ウレタンアルキド樹脂塗料、ウレタン変成合成樹脂塗料、紫外線硬化型塗料などの成分として使用可能であり、例えば、プラスチックバンパー用塗料、ストリッパブルペイント、磁気テープ用コーティング剤、床タイル、床材、紙、木目印刷ビニールフィルムなどのオーバープリントワニス、木材用ワニス、高加工用コイルコート、光ファイバー保護コーティング、ソルダーレジスト、金属印刷用トップコート、蒸着用ベースコート、食品缶用ホワイトコートなどとして適用できる。

【0099】

本発明のポリウレタンに用いるポリエーテルポリオールまたはポリウレタンプレポリマーは粘度が低いので、二液型塗料の用途に用いる場合は二液を混合直後の粘度が低いのでハイソリッド型塗料に適する。

【0100】

本発明のポリウレタンまたは本発明のポリウレタンプレポリマーを使用したポリウレタンは、接着剤として、食品包装、靴、履き物、磁気テープバインダー、化粧紙、木材、構造部材などに適用され、また極低温用接着剤、ホットメルトの成分としても用い得る。

【0101】

本発明のポリウレタンまたは本発明のポリウレタンプレポリマーを使用したポリウレタンは、バイインダーとして、磁気記録媒体、インキ、铸物、焼成煉瓦、グラウト材、マイクロカプセル、粒状肥料、粒状農薬、ポリマーセメントモルタル、レジンモルタル、ゴムチップバインダー、再生フォーム、ガラス纖維サイジングなどに使用可能である。

【0102】

本発明のポリウレタンまたは本発明のポリウレタンプレポリマーを使用したポ

BEST AVAILABLE COPY

リウレタンは、繊維加工剤の成分として、防縮加工、防歎加工、撥水加工などに使用できる。

【0103】

本発明のポリウレタンまたは本発明のポリウレタンプレポリマーを使用したポリウレタンは、シーラント・コーティングとして、コンクリート打ち壁、誘発目地、サッシ周り、壁式PC目地、ALC目地、ボード類目地、複合ガラス用シーラント、断熱サッシシーラント、自動車用シーラントなどに使用できる。

【0104】

本発明のポリウレタンまたは本発明のポリウレタンプレポリマーを使用したポリウレタンは、医療材料としての使用が可能であり、血液適合材料として、チューブ、カテーテル、人工心臓、人工血管、人工弁など、またディスポーザブル素材としてカテーテル、チューブ、バッグ、人工腎臓ポッティング材料などに使用できる。

【0105】

本発明のポリウレタンまたは本発明のポリウレタンプレポリマーを使用したポリウレタンは、ポリウレタン弾性繊維として使用できる。ポリウレタン弾性繊維としては、レッグニット、肌着、パンティーストッキング、水着用ツーウェイトリコット生地、紳士水着、ファンデーション、各種織物、たび地医療用等の特殊おり物、ホウタイ、靴下口ゴム、かつら基布、腹巻き、テープ、ベルトなどが上げられる。

【0106】

本発明のポリウレタンプレポリマーは末端を炭素炭素二重結合にすることで、感光性樹脂の原料として使用できる。末端に炭素炭素二重結合を導入するには、末端イソシアネートポリウレタンプレポリマーにヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、イタコン酸、アクリレート変成高分子ポリオール、メタクリレート変成高分子ポリオールなどを反応させる方法が例示できる。このプレポリマーは、UV硬化型塗料、電子線硬化型塗料、フレキソ印刷版用の感光性樹脂組成物、光硬化型の光ファイバー被覆材組成物などの原料として用いることができる。

BEST AVAILABLE COPY

【0107】

ポリエーテルポリオールに含まれる高分子量体が少ないとや、ポリエーテルポリオールが共重合体であることにより、プレポリマーの粘度が低い特徴を有する。

【0108】

以上に本発明のポリウレタン、ポリウレタンプレポリマーおよび該ポリウレタンプレポリマーを用いたポリウレタンの用途例を述べたが、本発明はこれらの用途に限定して用いられるものでは無い。

【0109】

【発明の実施の形態】

以下の実施例において本発明をさらに具体的に述べるが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0110】

合成例 1

図1に示す連続装置で以下に示す方法でポリエーテルポリオールを得た。THFに少量の水を加えてリンタングステン酸を溶解し、比重2.05の触媒溶液を調整した。攪拌装置と還流冷却器を付けた500mlの反応器(4)に上記触媒溶液180mlとTHFを240ml加えて攪拌した。反応温度を60℃に設定し、モノマー(1)のTHFを70ml/hrの速度で反応器(4)に供給した。反応液を相分離槽(5)との間で循環させ、相分離した上相をモノマー供給速度と同一の速度で抜き出した。このときモノマーの滞留時間V/Fは6.0hrであり、攪拌動力P/Vは1.9kW/m³に設定した。反応中必要に応じて、反応器(1)中の触媒相中の配位水数を含めた水の量が一定となるように水(2)を供給した。相分離槽(5)から抜き出した上層液を濃縮器(7)で濃縮し、相分離相槽(8)に反応液とオクタンを50/50(重量)の割合で攪拌混合し相分離させて残存触媒を析出させた。次に吸着槽(11)で活性炭により微量の触媒を吸着除去してから、蒸留塔(13)でTHFを蒸留除去し、相分離槽(15)で相分離させた後、薄膜蒸留器(17)で低分子成分を除去して数平均分子量1840のポリオキシテトラメチレングリコール(ポリオールA)を得た。

【0111】

分子量、分子量分布、粘度、高分子量体含有量、金属分析は表1に示した。分子量はOH値から、分子量分布と高分子量体含有量はゲルパーキュレーションクロマトグラフ(GPC)から、粘度はE型粘度計から、金属分析(W, Mo, V)はICP-マス測定装置により求めた。

【0112】

GPC分析条件は以下の通りである。

GPC分析条件

測定装置	Shodex G P C System 11
カラム	Shodex OH pack SB806M : 2本 SB802.5 : 1本
検出器	R I
温度	60℃
溶離液	0.02M LiBr ジメチルアセトアミド溶液 1.0ml/min
試料注入量	0.8%溶液(溶離液に溶解) 100μl

標準サンプル

PTMG Mn = 547,000 (Mw/Mn = 1.35),
 Mn = 283,000 (Mw/Mn = 1.08),
 Mn = 99,000 (Mw/Mn = 1.08),
 Mn = 67,000 (Mw/Mn = 1.04),
 Mn = 35,500 (Mw/Mn = 1.06),
 Mn = 15,000 (Mw/Mn = 1.09)
 Mn = 6,700 (Mw/Mn = 1.13),
 Mn = 2,170 (Mw/Mn = 1.12),
 Mn = 1300 (Mw/Mn = 1.12),
 Mn = 650
 THFモノマー

E型粘度計の条件は以下の通りである。

[0 1 1 3]

測定装置 東京計器社製E型粘度計 コントローラーE 2

循環恒溫槽 VCH-4

温度 40℃

ロータ回転数 20 r.p.m.

合成例 2

反応器(4)に供給する水の量を増加させ、合成例1と同様な方法で数平均分子量870のポリオキシテトラメチレングリコール(ポリオールB)を得た。分析は合成例1と同様にして行い表1の結果を得た。

[0 1 1 4]

合成例 3

反応器に供給するモノマー1をネオペンチルグリコール(NPG)／THFの混合モノマー溶液にし、合成例1と同様な方法で数平均分子量1849、NPGとTHF由来のユニットの比NPG／THF比が31mol／69molの共重合ポリエーテルポリオール(ポリオールC)を得た。但し重合による生成水は濃縮器(7)と蒸留塔(13)から留去させた。分析は合成例1と同様にして行い表1の結果を得た。

[0 1 1 5]

合成例 4

反応器に供給するモノマー1をネオペンチルグリコール(NPG)／THFの混合モノマー溶液にし、合成例1と同様な方法で、数平均分子量1830、NPGとTHF由来のユニットの比NPG／THF比が11mol／89molの共重合ポリエーテルポリオール(ポリオールD)を得た。但し重合による生成水は濃縮器(7)と蒸留塔(13)から留去させた。分析は合成例1と同様にして行い表1の結果を得た。

[0 1 1 6]

実施例 1

温度計、冷却器、攪拌器を備えた2 Lのフラスコにヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)を616 g、ポリオールAを450 g仕込み、攪拌しながら温

BEST AVAILABLE COPY

BEST AVAILABLE COPY

度100℃で1時間反応させた。得られた反応液を薄膜蒸留器を用いて、温度60℃、真空度0.2mmHgで蒸留し未反応のHDIを除去しプレポリマーPA525gを得た。得られたプレポリマーは、NCO%が3.8%、ガスクロマトグラフィーにより分析したHDI含有量が0.1%であった。またこのプレポリマーはプレポリマーPEと比較して流動性が良好であった。

【0117】

同様な方法で表2の条件でポリカプロラクトン（プラクセル308Mn=850ダイセル化学工業製）とHDIでプレポリマーPPCLを合成し表2の結果を得た。

【0118】

プレポリマーPA7.08部、プレポリマーPPCL7.08部を混合して硬化剤として用い、主剤とし、アクリディックA801(OHV=50mgKOH/g, Tg=70℃、大日本インキ化学工業製)を25部用い、さらにトルエンでフォードカップ#4で15秒になるように希釈した。塗料液をスプレー塗装し、温度20℃、湿度60RH%で1週間乾燥した。得られた塗膜は柔軟性に富んでいた。強伸度を-30℃で測定したところ、比較例1に比べて、破断伸度145%破断強度122kg/cm²、と良好であった。また上記混合プレポリマーは比較例1の混合プレポリマーと比較してフッ素系ポリオール（ルミフロン2000旭ガラス製）との相溶性が良好であった。

【0119】

実施例2

ポリオールAの代わりにポリオールBを用いた他は実施例1と同様な方法で塗膜を作成し評価した。プレポリマーの合成条件と結果は表2に示した。塗料の評価結果は表3に示した。下記に述べる比較例と比べて、破断伸度、破断強度、乾燥性は良好であった。

【0120】

実施例3

温度計、冷却器、攪拌器を備えた、2Lのフラスコに4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（以下MDI）を110g、上記合成例2のポリオールB

BEST AVAILABLE COPY

を200g仕込み、攪拌しながら、温度60℃で5時間反応させてプレポリマー組成物を得た。このプレポリマーに1,4-ブタンジオールを19g添加し数分間混合後、ガラスモールドに注ぎポリウレタンシートを得た。これを20℃の恒温室で1週間放置し物性を測定した。結果を表4に示した。

【0121】

実施例4

温度計、冷却器、攪拌器を備えた、2LのフラスコにポリオールCを500g、PPG/PEGブロック共重合体($E_P/P_O = 30/70$ 重量比)を500g、ジブチルスズラウレート0.04gを反応容器に入れよく混合した。そこにTDI(2,4-体/2,6-体=4/1)を93.4g添加し、良く攪拌してから外温を40℃から80℃に昇温し、イソシアネート基の反応率が計算値に対して100%を少し越えたところで、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート80gとポリプロピレングリコールモノメタクリレート($M_n = 380$)を97g添加し良く攪拌した。赤外吸収スペクトル上でイソシアネートの特性吸収が認められなくなったところで冷却を開始し、約40℃付近になったところで攪拌をとめ、内容物を取り出した。この過剰にビニル化剤を含んだものをプレポリマーPCとした。このプレポリマー中のポリマー成分を分取してその分子量を測定したところ36000であった。

【0122】

このプレポリマー23部に対して、ラウリルメタクリレート4.15部、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート($M_n = 276$)4部、ポリエチレングリコール2-エチルヘキシルエーテルモノアクリレート($M_n = 272$)2部、ポリプロピレングリコールモノメタクリレート($M_n = 380$)3部、ポリエチレングリコールジメタクリレート($M_n = 336$)0.5部、トリメチロールプロパントリメタクリレート0.35部を加えて混合溶解させ液状感光性樹脂組成物を得た。

【0123】

この感光性樹脂を用いて、ALF型露光装置(旭化成工業製)で画像露光(マスキング露光5分、レリーフ露光4分、バック露光40秒)を行い、次いでAL

BEST AVAILABLE COPY

-400W型洗い出し装置（旭化成工業製）で40℃の界面活性剤W-8（旭化成工業製）の2%水溶液からなる現像液を吹き付けることにより未硬化の部分を洗い出しを行い、そしてALF-200UP型後露光装置（旭化成工業製）を用いて版を水に浸漬させた状態でケミカルランプからの紫外線と殺菌燈からの紫外線を同時に10分間照射し、その後60℃で15分間乾燥させて厚さ7mmの印刷版を得た。

【0124】

硬化前の樹脂と光硬化後の樹脂の評価を表5に示した。本実施例の樹脂は、下記に述べる比較例4の樹脂の引張破断強度(TS)、引張破断伸度(UE)、反発弾性を維持しながら、低粘度であった。また低温析出・流動回復性に優っていた。

【0125】

反発弾性は以下の方法で測定した。

温度20℃において、7mm厚のサンプル版の上方30cmの高さから直径8mmの鉄球を版上に自然落下させ、この鉄球が跳ね返る高さScmを測定し、反発弾性=100×(S/30)の式より求めた。この際、サンプル版表面にべたつきがある場合には表面をタルクでパウダリング処理を行った。

低温析出・流動回復性は以下の方法で評価した。

感光性樹脂300mlをマヨネーズ瓶に入れ、温度7-8℃で一昼夜放置し、次いで0℃で72時間放置しこのときの粘度と白濁の程度を評価した。

【0126】

実施例5

温度計、冷却器、攪拌器を備えた2Lのフラスコにヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)を619g、ポリオールDを450g仕込み、攪拌しながら温度100℃で1時間反応させた。得られた反応液を薄膜蒸留器を用いて、温度160℃、真空度0.2mmHgで蒸留し未反応のHDIを除去しプレポリマーPD526gを得た。得られたプレポリマーは、NCO%が3.9%、ガスクロマトグラフィーにより分析したHDI含有量が0.1%であった。このプレポリマーは粘度が2950mPa(25℃)であり流動性に富んでいた。

BEST AVAILABLE COPY

【0127】**比較例1**

ポリオールAの代わりにポリオールE（ポリテトラメチレングリコールPTG 2000保土ヶ谷化学製）を用いたほかは、実施例1と同様な方法で塗膜を作成し評価した。プレポリマーPEの合成条件と結果は表2に示した。塗料の評価結果は表3に示した。プレポリマーはワックス状で流動性がなかった。

【0128】**比較例2**

ポリオールAの代わりにポリオールF（ポリテトラメチレングリコールPTG 1000保土ヶ谷化学製）を用いたほかは、実施例1と同様な方法で塗膜を作成し評価した。プレポリマーPFの合成条件と結果は表2に示した。塗料の評価結果は表3に示した。

【0129】**比較例3**

ポリオールBの代わりにポリオールFを用いたほかは、実施例3と同様な方法でポリウレタンシートを作成し評価した。得られた結果を表4に示した。

【0130】**比較例4**

ポリオールCの代わりにポリオールG（BASF社製）を用い、TDI13.8gを添加した他は、実施例4と同様な方法で感光性樹脂組成物を調整した。

[0 1 3 1]

【表1】

【表1】ポリオール物性

【0132】

【表2】

【表2】プレポリマー

プレポリマー	PA	PB	PD	PE	PF	PPCL
使用ポリオール	A	B	D	E	F	PCL
ポリオール仕込み g	450	350	450	450	350	213
HDI 量 g	616	1013	619	597	953	945
NCO/OH	15	15	15	15	15	15
反応温度 °C	100	100	100	100	100	100
反応時間 hr	1	1	1	1	1	1
蒸留温度 °C	160	160	160	160	160	160
蒸留圧力 mmHg	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
プレポリマーの						
NCO 量 %	3.8	6.9	3.9	3.7	6.6	9.4
HDI 含有量 wt%	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
収量 g	525	480	526	524	472	330
流动性	○		○	×		

BEST AVAILABLE COPY

【0133】

【表3】

【表3】塗料組成

実施例	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
使用プレポリマー	PA	PB	PE	PF
NCOwt%	3.8	6.9	3.7	6.6
重量部	7.08	5.75	7.15	5.85
	PPCL	PPCL	PPCL	PPCL
NCOwt%	9.4	9.4	9.4	9.4
重量部	7.08	5.75	7.15	5.85
アクリルポリオール				
OH 値 mgKOH/g	50	50	50	50
重量部	25.0	25.0	25	24
破断伸度 %	145	110	123	100
破断強度 kg/cm ²	122	150	110	132
混合プレポリマーと フッ素系ポリオールと の相溶性	○		×	

破断強度、破断伸度：JISK6301に準じる(測定温度 -30 °C)

相溶性 目視評価による。

BEST AVAILABLE COPY

【0134】

【表4】

【表4】ポリウレタンシートの物性

	実施例3	比較例3
硬度 JIS A	88	88
破断強度 kgf/cm ²	465	460
伸び (%)	590	540

破断強度、破断伸度 : JISK6301

【0135】

【表5】

【表5】感光性樹脂組成物

	実施例4	比較例4
粘度 P	148	546
引張破断強度 kg/cm ²	90	90
引張破断伸度%	300	290
反発弾性 %	40	40
低温析出・		
流動回復性	576P(3 °C) 透明	2192P(3 °C) 白濁

【0136】

【発明の効果】

本発明のポリウレタンまたはポリウレタンプレポリマーを用いたポリウレタンは、従来のポリウレタンと異なり、より高弾性であり、低温弹性特性や柔軟性が改善され、また乾燥性が良く、べとつきの少ないなど、各種性能が改善される。また本発明のポリウレタンプレポリマーは、従来のポリウレタンプレポリマーと

BEST AVAILABLE COPY

異なり、粘度が低く、また低温でも流動性が改善される。

【図面の簡単な説明】

【図1】

図1は本発明のポリウレタンまたはポリウレタンプレポリマーに使用されるポリエーテルジオールを得るための装置の一例である。

1 モノマー

2 水

3 触媒溶液

4 反応器

5 分離槽

6 モノマー

7 濃縮器

8 分離槽

9 溶媒

10 触媒溶液

11 吸着槽

12 吸着剤

13 精製塔

14 モノマー

15 分離槽

16 溶媒

17 精製装置

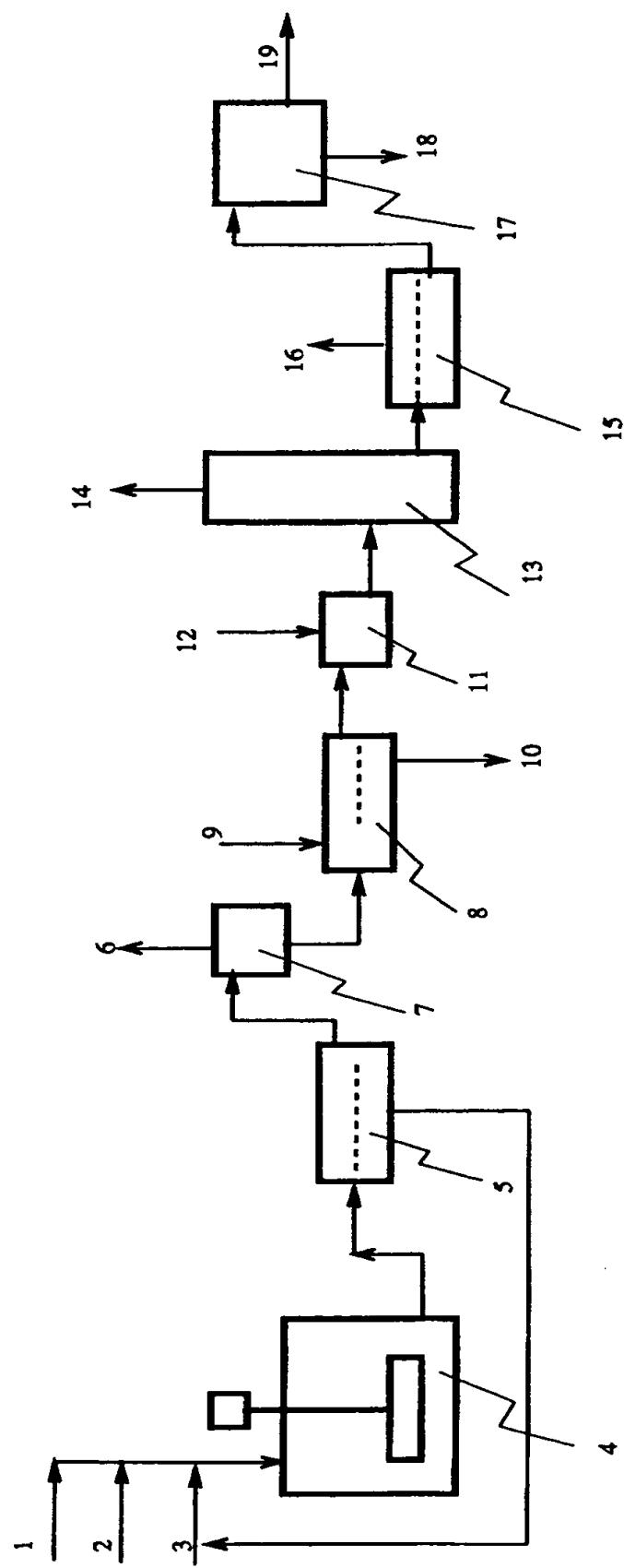
18 低沸成分

19 製品

BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 図面

【図1】



BEST AVAILABLE COPY

出願人履歴情報

識別番号 [000000033]

1. 変更年月日 1990年 8月16日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
氏 名 旭化成工業株式会社